



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10168177 A**(43) Date of publication of application: **23.06.98**

(51) Int. Cl.

**C08G 64/08**  
**C08F 8/44**  
**C08G 64/42**  
**C08G 65/48**  
**C08G 75/02**  
**C08G 79/00**  
**C08G 83/00**  
**C08L 69/00**  
**C08L 71/12**  
**C08L 81/02**  
**C08L 85/00**  
**C08L101/00**  
**C09D169/00**  
**C09D171/12**  
**C09D181/02**  
**C09D185/00**  
**C09D201/00**  
**G02B 6/00**

(21) Application number: **08332147**(22) Date of filing: **12.12.96**(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEM CORP**(72) Inventor: **KAWA MANABU****(54) METAL SALT AND ITS PRODUCTION****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a metal salt capable of extremely suppressing the formation of a cluster when dispersing a metal cation in an organic polymer material in a high concentration by forming the metal cation into a metal salt by locating the metal cation near a monobasic acid of a branched polymer by an electrostatic interaction.

**SOLUTION:** This metal salt is represented by the formula  $M^{n+}(RA^-)_n$  [ $M^{n+}$  is a n-valent metal cation;  $RA^-$  is an anion of a monobasic acid; (n) is an integer of 1-4; R is a branched polymer residue; A is carboxylate or sulfonate; a monobasic acid of the formula RA-H satisfying two relative equations  $5002Mn(GPC)/220,000$  and  $1.12Mw(GPC)/Mn(GPC) \geq 215$  [ $Mn(GPC)$  is a number average

molecular weight measured by a gel permeation chromatography method;  $Mw(GPC)$  is a weight average molecular weight measured by a gel permeation chromatography method]]. For example, the metal salt is obtained by mixing and heating a metal cation  $M^n$  salt of a carboxylic acid such as formic acid and acetic acid with a monobasic acid RA-H corresponding to the  $RA^-$  to perform an anion exchange reaction.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168177

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 64/08

C 0 8 G 64/08

C 0 8 F 8/44

C 0 8 F 8/44

C 0 8 G 64/42

C 0 8 G 64/42

65/48

65/48

75/02

75/02

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-332147

(22) 出願日

平成 8 年 (1996) 12 月 12 日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 加和 学

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 金属塩及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 均質性、溶剤又はマトリックス材料との相溶性、熱可塑性を有し、軽量性及び靱性にも優れる金属塩及びその製造方法の提供。

【解決手段】 一般式  $M^{n+}(RA^-)_n$  で表わされる金属塩。(式中、 $M^{n+}$  は  $n$  価の金属陽イオンを表わし、 $RA^-$  は一価酸の陰イオンを表わし、 $n$  は 1~4 の整数であり、 $R$  は分岐高分子残基を表わし、 $A$  はカルボキシレート基又はスルホネート基を表わす。また、一般式  $RA-H$  で表わされる酸は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 法で測定される数平均分子量  $M_n$  (GPC) と重量平均分子量  $M_w$  (GPC) との間において、 $500 \leq M_n \text{ (GPC)} \leq 20000$  及び  $1 \leq M_w \text{ (GPC)} / M_n \text{ (GPC)} \leq 1.5$  なる二つの関係を同時に満たす)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $M^{n+}(RA^-)_n$ で表わされる金属塩。(式中、 $M^{n+}$ は $n$ 価の金属陽イオンを表わし、 $RA^-$ は一価酸の陰イオンを表わし、 $n$ は1~4の整数であり、 $R$ は分岐高分子残基を表わし、 $A$ はカルボキシレート基又はスルホネート基を表わす。また、一般式 $RA-H$ で表わされる酸は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法で測定される数平均分子量 $M_n$

(GPC)と重量平均分子量 $M_w$ (GPC)との間において、 $500 \leq M_n \text{ (GPC)} \leq 20000$ 及び $1.1 \leq M_w \text{ (GPC)} / M_n \text{ (GPC)} \leq 1.5$ なる二つの関係を同時に満たす)

【請求項2】 前記酸( $RA-H$ )が、マスマスペクトル法又は光散乱法で測定される重量平均分子量 $M_w$ とゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法で測定される重量平均分子量 $M_w$ (GPC)との間において、 $M_w / M_w \text{ (GPC)} > 1$ なる関係を満たす請求項1に記載の金属塩。

【請求項3】 前記金属陽イオン( $M^{n+}$ )が希土類元素の陽イオン( $L^{n+}$ )である請求項1又は2に記載の金属塩。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の金属塩が高分子マトリックス中に分散しており、該金属陽イオン濃度が0.01~10重量%であることを特徴とする高分子組成物。

【請求項5】 請求項1ないし3のいずれかに記載の金属塩を外表面に有することを特徴とする成形体。

【請求項6】 外表面が請求項4に記載の高分子組成物で形成されている請求項5に記載の成形体。

【請求項7】 請求項1ないし3のいずれかに記載の金属塩を含有してなることを特徴とする塗装材。

【請求項8】 前記金属塩を金属陽イオン( $M^{n+}$ )のカルボン酸塩と前記酸( $RA-H$ )との間の陰イオン交換反応により製造することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の金属塩の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属陽イオンと負電荷を有する分岐高分子からなる金属塩及びその製造方法等に関する。本発明の金属塩は、均質性、溶剤或いは各種マトリックス材料との相溶性、熱可塑性を有し、軽量性及び靱性にも優れるため、従来になかった優れた溶剤塗布性・熱成形加工性・軽量性・曲げ変位に対する靱性・広範な種類の基板に対する密着性等を兼備する金属元素含有材料である。本発明の金属塩は、幅広い濃度範囲において金属元素を含有することが可能であるので、レンズや光導波路等に用いられる屈折率を制御した光学材料として有用である。

【0002】また、金属元素として蛍光能を有するものを選択した場合には、濃度消光の抑制された高い蛍光能

をも有する材料となるため、溶剤に溶解すれば、エックス線増感紙、蛍光灯、道路標識や安全標識を初めとする各種成形体に使用可能な保存安定性に優れた高輝度蛍光性塗装材として、或いはフルオロイムノアッセイ(fluoroimmunoassay)等で用いられる蛍光ラベル剤、光増幅器を初めとする光通信部材、レーザー発信器等、幅広い蛍光利用用途に使用可能な材料となる。

## 【0003】

【従来の技術】金属元素は、導電性、光のエネルギーによる励起とその放出による発光(例えば蛍光)現象、電子線照射によるエックス線の発生、磁性、各種触媒作用、酸化還元作用等、各元素特有の様々な機能を有しているが、これらの機能を実用に供するためには、その状態の制御(例えば、酸化数、配位子等の外界の環境、個々の原子の分散状態等)、或いは特定の製品形態とするための成形加工性の付与が必要である。このために通常とられるのは、金属元素を陽イオンの形でマトリックス物質中に分散させる手法である。

【0004】金属元素の電磁的機能、例えば蛍光能、マトリックス中を通過する光の速度を変化させる性質(即ち屈折率の変化)等を利用する場合を例にとると、用いられるマトリックス物質は所望の電磁波波長領域で十分透明であることが通常必要である。例えば、可視光領域周辺の波長を利用する技術においては、シリカガラス等の無機ガラスが従来重要なマトリックス物質であった。これは、無機ガラスの持つ広い波長領域での優れた光線透過率のみならず、耐熱性、耐薬品性、耐水性、表面硬度、耐摩耗性、低い線膨張係数等の特性によるものである。

【0005】金属元素を無機マトリックス中に分散する技術として、融点以上の温度で溶融混合する方法、酸等に原料を溶解しておきそれらを混合した後に中和して沈殿を作るいわゆる共沈法、原料粉末を目的組成に混合した後に高温で加熱することによりイオンを相互拡散する固相反応法、気相の金属元素を注入する方法、高速に加速した金属元素を打ち込む方法、金属アルコキシド等を無機マトリックスの前駆体となるアルコキシド等と共に加水分解縮合するいわゆるゾルゲル法等が従来行われてきた。これらの方法で、数重量%程度の濃度まで金属元素を無機マトリックス中に混合することができるとあるが、一般に金属元素(通常陽イオンの形とする)の無機マトリックスへの溶解度が低いこと、或いは金属元素近傍の化学構造の制御が困難であることから、凝集状態(クラスター)を形成し易い欠点があった。特に、金属元素の蛍光を利用する場合には、かかるクラスター内での励起エネルギー授受に起因する濃度消光により、添加濃度をある程度以上とすると却って蛍光強度が低下する欠点があった。

【0006】一方、有機高分子材料の製造技術の進歩に

より、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、芳香族ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリアリレート系樹脂、ポリイミド系樹脂、非晶性ポリオレフィン樹脂のような透明非晶性の熱可塑性樹脂が開発され、無機ガラスにない特徴、例えば熱可塑性や溶液塗布性のような優れた成形加工性、軽量性、強靱性、モノマーの化学構造選択の多様性、他種材料との密着性、リサイクル性等の特徴を生かした用途が考案されている。例えばカメラや眼鏡用レンズ、自動車のヘッドランプカバー、光ディスクやコンパクトディスクのような用途に用いられる透明構造材料、フォトレジスト用高分子材料、或いは電子写真感光体や感熱転写色素のバインダーのような機能性低分子化合物の支持媒体としての用途が広がりつつある。

【0007】かかる材料技術の現状に鑑み、例えば光通信技術のような従来主に無機材料を主体としてきた技術分野、或いは蛍光体技術のような従来無機物質や比較的分子量の有機錯体を主体としてきた技術分野において、上記のような有機高分子材料の特徴を生かした新材料の開発は重要な課題の一つと言えよう。より具体的には、例えば、高い蛍光発生能を持つ有機高分子系蛍光材料、或いは、制御された屈折率、光信号伝達時の損失（信号強度の低化）を補うための増幅機能、波長変換機能等の光学特性を具備した有機高分子材料等は極めて有用と考えられる。

【0008】希土類元素の陽イオンの無機マトリックスへの応用例としては、例えば、光通信技術における光増幅器用材料として、エルビウム等の陽イオンを添加した無機ガラスが注目されている（木村ら：Optronics, 1990年11号, 47~53頁, William J. Miniscalco: J. Lightwave Technology, 9巻, 234頁(1991)、及び成書としてEmmanuel Desurvive: Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Principles and Applications, John Wiley & Sons, New York (1994) 等参照）。これは、エルビウムのf軌道電子の可視～近赤外領域の光

（例えば、波長980nm）による励起と、約1500nmの波長の蛍光発生現象を応用したものである。しかし、無機ガラスをマトリックスとした場合には、エルビウム陽イオンの溶解度が比較的低いため、たかだか数百ppmの添加でもこの陽イオンの会合によるクラスター形成が起こる。この結果、濃度消光が顕著となるため、これ以上添加しても逆に蛍光発生効率の減少、即ち、光増幅機能の頭打ち現象が見られるという欠点があった。また、無機ガラス材料であるため、軽量性、成形加工性、或いは強靱性は必ずしも満足できるものではなかった。

【0009】こうした欠点を改善する目的で、例えば星野ら：1991年度電子情報通信学会予稿集4-232

等には、金属アルコキシドと希土類元素の塩化物を原料とし、均質な溶液中での加水分解縮合反応により、高濃度且つ均一に希土類元素を含む石英膜を得る方法が開示されている。しかし、かかる方法ではクラッキングや基板からの石英膜の剥離が生ずるため、基板に厚い石英膜を成形するのは困難等の成形加工上の問題があった。

【0010】他方、有機高分子材料への希土類元素陽イオンの添加も検討されている。例えば、Okamoto, Y. et al: Macromolecules, 14巻, 17頁(1981)や、Heats, J. et al編: "Metal Containing Polymeric Systems", Plenum Press, New York (1985)、更にYoshiyuki Okamoto: 高分子学会予稿集, 1994年43巻(1), 29頁等には、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンカルボン酸、及びスチレンスルホン酸等の重合性有機酸の希土類元素塩を合成し、かかる希土類陽イオン担持モノマーを重合又は共重合させ、該陽イオン濃度を10重量%程度まで高める方法が報告されている。また、特開平5-86189号公報には、有機基を有するクロロシラン類と希土類元素の塩化物を原料として得られる、希土類元素が高分子鎖中に取り込まれたポリシロキサンが開示されている。更に、特開平5-88026号公報には、希土類元素のアセチルアセトン錯体のような有機溶媒への溶解性や耐酸化性に優れた錯体を、ポリアクリレートやポリシロキサン中に含む材料が開示されている。

【0011】これらの方法は、確かに有機高分子材料中の希土類元素の濃度を高めるのに有効であり見掛上良好な透明性を有する材料を与えるが、希土類元素の陽イオンの近傍の構造が精密に制御されているわけではなく、例え見掛上の透明性が達成されても光の波長よりも小さい構造レベルでの該陽イオンの会合は依然として起こり得るため、濃度消光の問題は完全には解決されていなかった。

【0012】一方、例えばブラウン管、蛍光灯、エックス線増感紙等に通常用いられている無機蛍光体には、その製造に煩雑な多段階の工程、例えば混合・沈殿・濾過・乾燥・焼成・粉碎・分級等の工程が通常必要であること、基材にこれを塗布する場合の溶剤或いはバインダーポリマーへの分散性が不十分な場合があること、及び既に述べたように蛍光種である希土類陽イオンのクラスター形成による濃度消光等の欠点があった。また、フルオロイムノアッセイ用蛍光体のような蛍光ラベル剤には、従来例えばアセチルアセトネートのような低分子有機配位子を用いた希土類錯体が使用されてきたが、やはり蛍光強度の向上が望まれていた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、金属陽イオンと有機高分子材料との複合化において、該イオ

10

20

30

40

50

ンを高濃度で且つ均一に分散させる方法については従来からいろいろな提案がなされているが、陽イオンの会合によるクラスターの形成、引いては濃度消光の問題を満足に解決する手法は未だ見出されていない。本発明の課題は、金属陽イオン、特に希土類元素陽イオンを高濃度で有機高分子材料に分散させる場合に、クラスターの形成を極度に抑制することのできる金属塩及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために、特に金属陽イオンと有機高分子材料との複合化について鋭意系統的な検討を行った結果、静電的相互作用により、分岐高分子の1価酸（一般式 $RA^-$ で表わされる）を金属陽イオンの近傍に配置させた金属塩とすることにより、該金属陽イオンを溶剤可溶化させると共に、得られた金属塩を熱可塑性とすることが可能であることを見出した。また、かかる金属塩は該分岐高分子の特徴、例えば軽量化、曲げ変位に対する靱性、或いは広範な種類の基板に対する密着性等を維持する。更に、該金属陽イオンは、その近傍に配置した該分岐高分子の大きな空間排除効果（大きな空間を占有する効果）により原理的に互いに凝集し難いことから、これを各種マトリックス中へ分散した場合に該金属陽イオンが原子レベルで分散するため、クラスターの形成が極端に抑制されることを見出した。従って、特に該金属陽イオンが蛍光能を有する場合には、クラスター形成による濃度消光を抑制しつつ高濃度の分散が可能となる。更に、該分岐高分子構造は、多官能モノマーを制御された条件下で重合することで簡便に得ることができ、更に本発明の金属塩は、例えば、かかる手法で調製された分岐高分子の酸と金属陽イオンのカルボン酸塩を混合・加熱して容易に得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】即ち、本発明の要旨は、

1. 一般式 $M^{n+}(RA^-)_n$ で表わされる金属塩。（式中、 $M^{n+}$ は $n$ 価の金属陽イオンを表わし、 $RA^-$ は一価酸の陰イオンを表わし、 $n$ は1～4の整数であり、 $R$ は分岐高分子残基を表わし、 $A$ はカルボキシレート基又はスルホネート基を表わす。また、一般式 $RA-H$ で表わされる酸は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）法で測定される数平均分子量 $M_n$ （GPC）と重量平均分子量 $M_w$ （GPC）との間において、 $500 \leq M_n$ （GPC） $\leq 20000$ 及び $1.1 \leq M_w$ （GPC）/ $M_n$ （GPC） $\leq 1.5$ なる二つの関係を同時に満たす）
2. 1項に記載の金属塩が高分子マトリックス中に分散しており、該金属陽イオン濃度が0.01～10重量%であることを特徴とする高分子組成物。
3. 1項に記載の金属塩を外表面に有することを特徴とする成形体。

4. 1項に記載の金属塩を含有してなることを特徴とする塗装材。

5. 前記金属塩を金属陽イオン（ $M^{n+}$ ）のカルボン酸塩と前記酸（ $RA-H$ ）との間の陰イオン交換反応により製造することを特徴とする1項に記載の金属塩の製造方法にある。

【0016】かかる卓越した諸特徴により、従来技術の欠点であった分散性不良、脆性、高比重、成形加工性や他種材料との密着性の不足等の諸点、或いは、従来の無機系蛍光材料の欠点、例えば多段階の製造工程を要すること、塗布する場合の溶剤或いはバインダーポリマーへの分散性不足、金属陽イオンの凝集による濃度消光等を一挙に大きく改善することができる。以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

（金属塩）本発明の金属塩は、後述する金属陽イオンと1価酸の陰イオンとを構成成分とし、両成分間の静電的相互作用により構成されるものである。本発明において金属陽イオンとは、周期律表において水素、ホウ素、炭素、窒素、珪素、りんを除く1A、2A、3A、4A、5A、6A、7A、8、1B、2B、3B、4B、5Bのいずれかの族に属する元素の陽イオンを意味する。該金属陽イオンの価数に特に制限はないが、立体的に嵩高いカルボキシレートを該金属陽イオンの近傍に結合することが本発明の金属塩の特徴であるため、過度の空間的密集を避けるために通常1ないし4価が好適であり、上記の空間排除効果の効率の点でより好ましくは2又は3価、最も好ましくは3価とする。本発明の金属塩、又は金属塩組成物の屈折率を上昇させる目的では、該金属陽イオンの原子番号が高いほど効果的である。具体的には、周期律表の第4、第5、第6及び第7周期に属する元素の陽イオンが挙げられる。

【0018】本発明の金属塩、又は金属塩組成物に蛍光発生能を付与する目的では、該金属陽イオンがこれを有する必要がある。光増幅器や波長変換器等の光通信用部品、レーザー関連部品、或いは蛍光体としての用途を考えた場合、紫外から赤外の波長領域の蛍光が重要であることから、好適な元素として具体的には、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{4+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 等の3d電子の遷移を起こす第4周期遷移金属陽イオン、 $Cu^{+}$ 、 $Ag^{+}$ 、 $Au^{+}$ 等の1B属陽イオン、 $Ga^{+}$ 、 $In^{+}$ 、 $Tl^{+}$ 等の3B属陽イオン、 $Sn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 等の4B属陽イオン、 $Sb^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ 等の5B属陽イオン、 $Ce^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Nd^{4+}$ 、 $Sm^{2+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Eu^{2+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Dy^{4+}$ 、 $Ho^{3+}$ 、 $Er^{3+}$ 、 $Tm^{2+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Yb^{2+}$ 、 $Yb^{3+}$ 等の希土類陽イオン等が挙げられる。この中、 $Pr^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Sm^{2+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Eu^{2+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 、 $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ 等の希土類陽イオンは、可視～近赤外領域、

長い寿命、狭い波長幅等の特徴を持つ蛍光を発することから特に重要である。

【0019】(陰イオン) 本発明の金属塩の構成成分である1価酸の陰イオンは、 $RA^-$ なる一般式で表わされる。但し、 $R$ は分岐高分子残基を、 $A$ はカルボキシレート基( $-COO$ )又はスルホネート基( $-SO_3$ )をそれぞれ表わす。ここで言う分岐高分子残基とは主鎖構造の分岐を有する高分子構造を意味する。

【0020】該分岐高分子残基を構成するモノマーの化学構造については、本発明の金属塩の特徴である優れた成形加工性に必須な溶剤溶解性又は熱可塑性の両特性を同時に損なわない限りにおいて特に制限はない。何故ならば、本発明において、分岐した高分子残基を使用する主たる理由は、その空間排除効果に存するためである。即ち、本発明の効果の核心である該空間排除効果には、該1価酸の構造の空間的な広がり最も重要であり、化学構造に由来する化学的性質の差の寄与は小さい、ということである。

【0021】従って、本発明に使用可能な分岐高分子残基 $R$ の化学構造の必要条件是、優れた成形加工性を確保するために必要な性質、即ち、溶剤或いは各種マトリックス材料との相溶性、或いは熱可塑性を有することに存するが、具体的には、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリエステル、芳香族又は半芳香族ポリアミド、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステルカーボネート、芳香族ポリスルフィド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド等の炭素以外の元素を高分子主鎖に含む芳香族系高分子、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリアミド、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリエステルカーボネート等の炭素以外の元素を高分子主鎖に含む脂肪族系高分子、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリフェニレン、ポリフェニルアセチレン、ポリフェニレンビニレン等の炭素-炭素結合で主鎖が構成されている高分子、ポリシロキサン、ポリチタノキサン、ポリジルコノキサン、シリカ( $SiO_2$ )、チタニア( $TiO_2$ )、ジルコニア( $ZrO_2$ )等の酸素原子と炭素以外の4A又は4B族元素よりなる高分子等が例示でき、これらの中、複数の構造が分岐高分子残基 $R$ 中に共存していても差し支えない。また、本発明の金属塩は、複数種の金属陽イオン、或いは複数種の1価酸の陰イオンより構成されていても差し支えない。

【0022】金属陽イオンが蛍光発生能を有する場合の本発明の付随的な効果として、分岐高分子残基 $R$ が芳香族構造を含む場合、該構造が主に紫外領域の励起光を吸収しこのエネルギーを金属陽イオンに伝達する機構により蛍光強度の向上をもたらすことが挙げられる。かかる効果は、アンテナ効果として知られており(例えばTanner, S. P. et al: J. Am. Chem.

Soc., 96巻, 706頁(1974)、Okamoto, Y. et al: Macromolecules, 14巻, 17頁(1981)、Sabbatini, N. et al: Coordination Chemistry Rev., 123巻, 201頁(1993)等参照)、例えば希土類の蛍光強度の向上等に有効である。該アンテナ効果は金属陽イオン錯体自身の性質に基づくため、濃度消光が問題とならないような低い濃度における蛍光強度の向上においても有効である。アンテナ効果の観点から好ましい分岐高分子残基 $R$ の構造は、紫外領域に強い吸収のある構造、例えば芳香族ポリエーテル、芳香族ポリエステル、芳香族又は半芳香族ポリアミド、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステルカーボネート、芳香族ポリスルフィド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド等の炭素以外の元素を高分子主鎖に含む芳香族系高分子、ポリフェニレン、ポリフェニルアセチレン、ポリフェニレンビニレン等の炭素-炭素結合で主鎖が構成されている芳香族系共役高分子等が挙げられる。

【0023】また、本発明の金属塩又はこれを含む高分子組成物を、近赤外の蛍光を利用する用途、例えば光増幅器用材料として利用する場合、炭素-水素結合に由来する振動モードの倍音が近赤外領域(例えば1.5  $\mu m$ 付近)に現れる場合があり、雑音成分となる。かかる不都合を回避する目的で、分岐高分子残基 $R$ の構造中の炭素原子に結合する水素原子を全て他の元素、例えばフッ素や塩素のようなハロゲン原子や重水素等で置き換えるのが好適である場合がある。

【0024】(分岐度) 本発明の金属塩の構成成分である1価酸の陰イオン $RA^-$ は、相当する1価の分岐高分子酸(一般式 $RA-H$ )とした場合に特定の分子量分布を有することが必要である。即ち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法で測定される数平均分子量 $M_n$ (GPC)と重量平均分子量 $M_w$ (GPC)とが、 $500 \leq M_n$ (GPC)  $\leq 20000$ 及び $1.1 \leq M_w$ (GPC)/ $M_n$ (GPC)  $\leq 1.5$ なる二つの関係を同時に満たすことが望ましい。該 $M_n$ (GPC)の値が500未満であると、 $RA^-$ の空間的広がりが十分でなく上記の空間排除効果が低くなり、逆に20000を超えるとかかる空間的広がりが大きすぎ金属陽イオン近傍に全てが配置しえなくなるものと考えられ、いずれの場合もクラスター形成が起こり易くなり、金属陽イオンの蛍光強度の向上効果が不十分となる等の好ましくない影響が出る場合がある。

【0025】従って、 $M_n$ (GPC)の値は、より好ましくは700以上10000以下、更に好ましくは1000以上8000以下、最も好ましくは1500以上5000以下とする。一方、上記の $M_w$ (GPC)/ $M_n$ (GPC)の値が1.5を超えると、 $RA^-$ の空間的広がりのばらつきが大きくなりすぎ、その結果該空間排除効

果のばらつきも大きくなると考えられるため、クラスター形成が起こり易くなり金属陽イオンが蛍光能を有する場合の濃度消光が起こり易くなる場合がある。従って、 $M_w(\text{GPC})/M_n(\text{GPC})$ の値は小さければ小さいほど空間排除効果の点では望ましいと言えるが、これを1.1未満とするためには、現状では、分子量分布を厳密に制御するための多くの工程と精密な精製を要する特殊な手法(例えば、Hawker, C. J. et al.; J. Am. Chem. Soc., 112巻, 7638頁(1990)に解説されている手法)、或いは厳密な分離を要するクロマトグラフィ手法に頼らざるを得ず、これらは実用的な材料を経済的に供給する本発明の観点からは好ましい手法とは言えない。

【0026】かかる二つの理由から、該 $M_w(\text{GPC})/M_n(\text{GPC})$ の値はより好ましくは1.1以上1.2以下、更に好ましくは1.1以上9以下、最も好ましくは1.1以上5以下とする。なお、かかる $\text{RA}^-$ は、例えば、与えられた金属塩を過剰量の希酸で処理して遊離させることで得られ、簡便には、弱酸性である市販のカラムクロマトグラフィ用シリカゲルや酸性のイオン交換樹脂等と適当な溶媒中で接触させることで得られる場合もある。

【0027】本発明の金属塩において酸性基Aは1価である必要があり、より具体的には、カルボキシレート基( $-\text{COO}$ )又はスルホネート基( $-\text{SO}_3$ )である。Aが2価の酸性基、例えばフォスフィネート基( $-\text{PO}_2$ )やフォスフォネート基( $-\text{PO}_3$ )であっても本発明の効果をえられる場合もあるが、一般に金属陽イオンがクラスターを形成し易い欠点がある。これはAが2価の酸性基の場合、一つの $\text{RA}^{2-}$ が複数の金属陽イオンと静電的相互作用を持ち得ることに起因するものと推測される。

【0028】分岐高分子残基Rは、本発明の金属塩の熱可塑性や、溶媒或いはマトリックス材料への相溶性を損なわない限りにおいて、可能な限り高度の分岐を有することが望ましい。これは、同一モノマー(繰り返し単位)構造で同一の分子量を有する高分子を考えた場合、分岐点数が多ければ多いほど、金属陽イオン同志の接近を妨害する空間排除効果の高い立体配座をとり易いと考えられる。言い換えれば、分岐のない線状高分子に近づくとつれて、空間排除効果の高い糸毬状に凝集した立体配座から高分子鎖が伸びきった同効果の低い立体配座まで変化しうようになり、結果として金属陽イオン同志が接近する確率が高くなるということである。

【0029】高分子の分岐度を定量する手段としては、例えば希薄溶液中での極限粘度と絶対分子量との関係の測定、或いは核磁気共鳴(NMR)スペクトルにおける分岐単位構造と非分岐単位構造のそれぞれに帰属されるシグナルの積分値を利用する方法等が挙げられるが、好ましい分岐度の条件として、本発明においては1価酸の

陰イオン $\text{RA}^-$ に相当する1価の分岐高分子の酸 $\text{RA}^-$ は、マスマススペクトル法又は光散乱法で測定される重量平均分子量 $M_w$ とGPC法で測定される重量平均分子量 $M_w(\text{GPC})$ とが、 $M_w/M_w(\text{GPC}) > 1$ なる関係を満たすことが挙げられる。

【0030】 $M_w$ が $M_w(\text{GPC})$ よりも大きくなる例は、Hawker, C. J. et al.; J. Am. Chem. Soc., 112巻, 7638頁(1990)やUhrich, K. E. et al.; Macromolecules, 25巻, 4583頁(1992)等に報告されており、これは、マスマススペクトル法又は光散乱法で測定されるような絶対分子量(即ち、 $M_w$ )が同一でも、分岐度が高まるにつれて、良溶媒中で観測される高分子鎖の空間的広がり(即ち、 $M_w(\text{GPC})$ )は小さくなってゆくものと定性的には解釈されている。なお、上記のマスマススペクトルの手法には分子ピークを与える限りにおいて制限はなく、例えば分子量1000以上程度の比較的高分子量の分子や不安定な分子に対して好適に用いられるMatrix assisted laser desorption ionization(MALDI)マスマススペクトルやElectrosprayマスマススペクトル等の新しい手法の適用が好ましい場合もある。また、本発明の記述における全てのGPC測定は、 $\text{RA}^-$ の良溶媒中で行われる必要がある。 $M_w/M_w(\text{GPC})$ の値は、本発明に好適な $\text{RA}^-$ の数平均分子量の範囲においては通常高々3程度となるが、特に制限はない。

【0031】(金属塩の製造方法)本発明の金属塩は、金属陽イオン $\text{M}^{n+}$ と1価酸の陰イオン $\text{RA}^-$ とのイオン結合よりなる。かかるイオン結合の生成は陰イオンの交換反応により可能である。より具体的には、金属陽イオン $\text{M}^{n+}$ の蟻酸、酢酸、シュウ酸、プロピオン酸等のカルボン酸塩と、 $\text{RA}^-$ に相当する1価酸 $\text{RA}^-$ とを混合・加熱し、該交換反応により原料の塩より生成するカルボン酸を除去する方法が簡便且つ好適である。かかる加熱による陰イオン交換反応は、攪拌条件下にて無溶媒或いは適当な溶媒中で行われ、高温による酸化劣化等の副反応を抑制するために窒素やアルゴン等の不活性雰囲気で行うことが望ましい。

【0032】溶媒を用いる場合には、該溶媒が反応性を持たず、その沸点が生成するカルボン酸の沸点よりも高く、しかも該交換反応の原料、中間体(例えば部分的に交換が進んだ化学種)及び生成物を溶解することが必要である。かかる溶解度が極端に低い場合には、該中間体の析出により所望の交換反応が完結しない場合がある。

【0033】好適な溶媒は原料の化学構造や分子量にも依存するが、1価酸 $\text{RA}^-$ が有機高分子構造を有する場合には、溶解能力及び沸点の点で例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、モノブロモベンゼン、

ジブロモベンゼン、トリブロモベンゼン、ナフタレン、モノクロロナフタレン等の芳香族系溶媒、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジブロモエタン、トリブロモエタン、テトラブロモエタン、テトラブロモエチレン等のハロゲン化脂肪族系溶媒、N、N-ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶剤が挙げられ、1価酸RA-Hの親水性が大きい場合には、水、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール等のプロトン性溶剤も使用可能である。

【0034】この中、安全性、蒸留による除去の容易さ、価格等から、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族系溶媒、或いは水、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等のプロトン性溶剤が特に好適に用いられる。なお、金属陽イオンM<sup>++</sup>の炭酸塩もかかる交換反応に使用可能であるが、溶剤等への溶解性が劣る場合が多い。反応完結後の溶剤除去は蒸留に限らず任意の方法、例えば反応溶液を貧溶媒中に投入して得られる析出生成物を単離する方法等でも可能である。かかる交換反応において、複数種の金属陽イオン、或いは複数種の1価酸RA-Hの使用も可能である。

【0035】本発明の金属塩において、金属陽イオンの正電荷を中和する対陰イオンは全て該1価酸の陰イオンRA<sup>-</sup>となっていることが望ましい。何故ならば、比較的小さな陰イオン、例えばフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、蟻酸イオン、酢酸イオン、シュウ酸イオン等の一般的に広く用いられる陰イオンの残留は、空間排除効果を低下させるためである。従って、上述の陰イオン交換反応により本発明の金属塩を製造する場合、1当量の金属陽イオン(M<sup>++</sup>)に対して正確にn当量の1価酸RA-Hを反応させることが望ましい(nは金属陽イオンの価数)。但し、M<sup>++</sup>に対してn当量を超過する過剰量の1価酸RA-Hを反応させた場合でも、生成物には所望の本発明の金属塩が含まれているので本発明の効果が得られる場合もある。

【0036】本発明の金属塩において、金属陽イオンと1価酸の陰イオンとのイオン結合は、赤外吸収スペクトルにおいて酸性基の吸収バンドが相当する1価酸RA-Hからシフトすることで確認可能である。例えば、Aがカルボキシレート基COO<sup>-</sup>である場合、本発明の金属塩においてはカルボニル基の伸縮振動による吸収が1600cm<sup>-1</sup>周辺(カルボキシレートに帰属される)に観測され、原料の1価カルボン酸RCOOHのカルボニル基の伸縮振動による吸収(通常1700cm<sup>-1</sup>周辺)からシフトすることが認められる。

【0037】(高分子組成物)本発明の金属塩を高分子マトリックス中に分散させ、高分子組成物とすることも

可能である。この場合、該金属塩組成物中の金属陽イオン濃度は、光学用途を目的とする場合には、該用途に必要な透明性を維持する限りにおいて特に制限はないが、通常高分子マトリックスと金属塩との合計に対して0.01~10重量%であることが好適である。該金属陽イオン濃度が0.01重量%に満たないと、本発明の効果である屈折率の上昇或いは蛍光発生の付与が不十分となり、逆に10重量%を超えると該金属塩組成物が極端に脆くなる等の機械的物性の低下が顕著となる場合があり、いずれも好ましくない。かかる観点から、より好適な該金属陽イオン濃度は0.05~7重量%、更に好適には0.1~5重量%、最も好適には0.5~4重量%である。

【0038】なお、本発明の金属塩を高分子マトリックス中に分散させた高分子組成物の一般的な特徴として、従来材料に見られない極めて良好な金属陽イオンの分散が挙げられる。これは、本発明の金属塩の空間排除効果がかかる高分子組成物を製造する過程でもある程度維持されるために他ならず、具体的には、例えば、透過型電子顕微鏡により観察される金属陽イオン像において該金属陽イオン同志が接触しているクラスターの割合が20%未満、より好ましくは10%未満、更に好ましくは7%未満、最も好ましくは5%未満であることが例示される。

【0039】本発明の金属塩を含有する高分子組成物に使用される高分子マトリックスの種類には、特に制限はない。但し、光学用途を目的とする場合には、該用途に必要な透明性を維持するために、金属塩との相溶性が良好であることが望ましい。即ち、該金属塩を分散させた場合に、実用上重要と考えられる紫外から赤外領域の光に対する透明性を達成するためにはかかる光の波長よりも小さい分散を達成することが必要である。より具体的には、例えば透過型電子顕微鏡観察において、金属陽イオンの集合体の大きさが200nm以下となることが望ましい。

【0040】ここで言う集合体とは、金属陽イオン同志が直接接触したクラスター、又は本発明の金属塩の会合による集団と考えられる金属陽イオンが数nm以下程度の距離で近接しあった状態のことである。かかる集合体は、組成物の透明性或いは蛍光発生過程における濃度消光の低減の観点から、小さければ小さいほど好ましく、かかる集合体の形成がなく各金属陽イオンが均一に組成物中に分散している状態が本発明の趣旨において理想的であることは言うまでもない。

【0041】好適な高分子マトリックスは、分散される金属塩を構成する1価酸の陰イオンRA<sup>-</sup>の化学構造に依存するが、これが有機物である場合、相溶性、成形加工性、経済性、及びマトリックス自身の透明性から、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリエステル類、芳香族ポリカーボネート類、芳香族ポリエ



テルカーボネート類、半芳香族ポリアミド類、非晶性ポリオレフィン類等の公知の樹脂材料が好適に用いられる。かかるマトリックス高分子の分子量分布や分岐構造には、優れた成形加工性を保持する限りにおいて特に制限はない。

【0042】金属塩と高分子マトリックスとを混合して本発明の金属塩組成物を製造する方法に特に制限はない。例えば、溶液中で混合後塗布乾燥して組成物を得る方法、単軸押出機、二軸押出機、ブラベンダー等の溶融状態で混合する装置を使用する方法等が例示できる。この中、溶液中で混合する方法が金属陽イオンの集合体を低減する上で効果的である。更に、本発明の金属塩組成物においては、複数種の金属陽イオン、複数種の金属塩、或いは複数種の高分子マトリックスの使用も可能である。

【0043】本発明の金属塩又はこれを含む高分子組成物は、金属陽イオンの有する各種機能を応用する幅広い用途に利用される。例えば、その優れた溶剤溶解性を利用して溶液を調製し、無機蛍光体分散液における沈殿の生成等の問題の生じない、非常に安定した保存安定性を有する高輝度の蛍光性塗装材として利用できる。

【0044】これを例えば、平面、曲面、パイプ状等の任意の形状の成形体の外表面に塗布すれば、蛍光を利用した道路標識、安全標識、ナンバープレート、安全表示シール等の各種表示板（紙）、ヘルメット、バンパー、雨具（雨合羽、傘等）等の交通安全確保のための保護部品や保護具、蛍光灯等の照明器具、エックス線増感紙等の増感紙等の製品が有利に得られる。かかる塗装材としての利用において、使用される溶剤の種類に特に制限はないが、近年特に求められている環境保護の立場から水或いはアルコール類のような毒性の低い溶剤の使用が求められる場合には、かかる溶剤に相溶性の良い1価酸の陰イオンRA-を構成成分とする金属塩を調製する必要がある。

【0045】更に、本発明の金属塩或いはその組成物を、例えばフルオロイムノアッセイ用等の蛍光ラベル剤、屈折率増加を利用したレンズや太さ方向の屈折率変化を持たせた光導波路材料、或いは近赤外領域の蛍光（1.3～1.5 $\mu$ mの波長）を有する例えばPr<sup>3+</sup>やEr<sup>3+</sup>等の希土類を使用して光増幅器等の光通信用部材、レーザー発信器等として応用することも非常に有用である。

【0046】本発明の金属塩又はこれを含む高分子組成物の実用に当り、本発明の趣旨を著しく損なわない限りにおいて任意の添加剤、例えばトリオクチルフォスフィンオキシド等の有機りん化合物のように、希土類陽イオンに配位することでその蛍光強度の低下を抑制する添加剤の使用も可能である。

【0047】実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発

明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。なお、原料試薬や溶剤は、特に記載がない限り、東京化成社製のものを精製を加えず使用した。

【0048】〔測定装置と条件等〕

(1) GPC：東ソー社製TSKゲル（分子量1万程度以上用グレード：GMHXL、分子量数百～1万程度用グレード：G-2000）、展開溶媒：テトラヒドロフラン（THF）、測定温度：40℃、対照：単分散ポリスチレン、検出：屈折率変化。

【0049】(2) NMR：日本電子社製JNM-EX270型FT-NMR（<sup>1</sup>H：270MHz、<sup>13</sup>C：67.8MHz）、溶媒：CDCl<sub>3</sub>。

【0050】(3) FT-IR：日本分光工業社製FT/IR-8000型FT-IR、食塩結晶上にサンプルの塩化メチレン溶液のキャストフィルムを作成して測定。

【0051】(4) マススペクトル：島津製作所製KOMPACT MALDI III型レーザーイオン化TOF-MSを使用した。マトリックス物質として、3-インドールアクリル酸を用い、陽イオンを検出した。なお、測定値には陽イオン補正等は一切加えずそのまま使用した。（MALDI測定は原理上、分子ピークに例えばNa<sup>+</sup>やK<sup>+</sup>等のアルカリ金属陽イオンが付加した形で観測されるので、合理的な陽イオンの原子量を仮定してこれを差し引く補正を行う場合がある。例えば、Leon, J. W. et al: Polym. Bull., 35巻, 449頁（1995）参照。）

(5) 蛍光：日立製作所社製F-3000型蛍光光度計

【0052】〔原料となる分岐高分子の合成〕

(1) 原料の調製

Uhrich, K. E. et al: Macromolecules, 25巻, 4583頁（1992）に記載の方法により、5-（ブロメチル）-1, 3-ジヒドロキシベンゼン（以下BMDHBと略）を3, 5-ジヒドロキシベンジルアルコール（アルドリッチ社製）より調製した。また、市販の3, 5-ジヒドロキシ安息香酸を、エタノール中、触媒量の硫酸と共に約2日間加熱還流し、生成する水を逐次除くことによりエチル3, 5-ジヒドロキシベンゾエート（以下EDHBと略）を得た。EDHBは、塩化メチレンからの再結晶により純度99%以上となるまで精製した。

【0053】(2) 分岐高分子の調製

BMDHB（1.44g、7.2ミリモル）をアセトン（25mL）に褐色フラスコ中で溶解した。この溶液を、遮光・窒素雰囲気条件下、48時間かけて、表1に記載した各所定量のEDHB、乳鉢で新たに粉碎した無水炭酸カリウム（2.94g、21.3ミリモル）、及び18-クラウン-6（0.18g、0.6ミリモル）を10mLのアセトン中で激しく攪拌・加熱還流してい

るところに滴下した。この反応も褐色フラスコ内で行った。反応終了後、過剰量のベンジルブロミドと乳鉢で新たに粉碎した無水炭酸カリウムとを加え、更に12時間加熱還流と撹拌を継続した。減圧下溶媒を除去した残渣を50mLの塩化メチレンに溶解し、水で3回洗浄し、次いで無水硫酸ナトリウムで乾燥後濾過した。この溶液を、300mLのジエチルエーテル／*n*-ヘキサン（1／1容量比）中に撹拌しながらゆっくりと滴下し、得られた固体析出物を濾別して分岐高分子を得た。このものは、 $^1\text{H}$ 及び $^{13}\text{C}$ NMRスペクトルにおいてエトキシ基に帰属されるシグナルを、FT-IRスペクトルにて1715  $\text{cm}^{-1}$ 付近にエステル結合のカルボニル基に帰属される吸収をそれぞれ与えたことから、EDHB由来のエチルエステル基を1分子中に1つ含む分岐高分子であるものと結論した。

#### 【0054】(3) エステルの加水分解による分岐高分子カルボン酸の調製

上記の分岐高分子を30mLのテトラヒドロフラン（THF）に撹拌・溶解し、該分岐高分子の調製に使用したEDHBの10倍当量の水酸化カリウムを含む30重量%水溶液を加えた。次いで反応液が均一となる最小量のメタノールを加え、6時間加熱還流した。反応終了後、使用した水酸化カリウムに対し過剰当量の塩化水素を含む希塩酸（約500mL）中に、撹拌と共に滴下した。得られた固体析出物を濾別し、水で十分に洗浄後、50℃で真空乾燥して生成物を得た。こうして得た生成物には、 $^1\text{H}$ 及び $^{13}\text{C}$ NMRスペクトルにおいてエトキシ基に帰属されるシグナルが見られなかったこと、及びFT-IRスペクトルにて1693  $\text{cm}^{-1}$ 付近にカルボニル基に帰属される吸収が見られたことから、EDHB由来のエチルエステル基は完全に加水分解を受け、該生成物は1価の分岐高分子カルボン酸であるものと結論した。

#### 【0055】[1価の分岐高分子カルボン酸の分析]

##### (1) カルボキシル基濃度 [COOH]

約4gの水酸化ナトリウム（ペレット）を精秤し、10mLの脱塩水に溶解し更に10mLの無水エタノールを加えた。この溶液を1000mLのメスフラスコ中に移し、ベンジルアルコール（特級）で希釈撹拌後内容積を1000mLとして均一な0.1規定の滴定液を得た。この滴定液の活量は、2規定塩酸（容量分析用、和光純薬社製）で滴定して決定した。合成した1価の分岐高分子カルボン酸は約0.2gを精秤し、20mLのベンジルアルコール（特級）に溶解し、上記の滴定液で滴定してカルボキシル基濃度を求めた（表1参照）。

##### 【0056】(2) 分子量分布

上記のGPC装置により、重量平均分子量 $M_w$ （GPC）と数平均分子量 $M_n$ （GPC）とを測定し、 $M_w$ （GPC）／ $M_n$ （GPC）の値を算出した（表1参照）。

##### 【0057】(3) 分岐度の評価

MALDIマスペクトル測定で得られたピーク強度より算出した重量平均分子量 $M_w$ をGPC測定で得られた重量平均分子量 $M_w$ （GPC）で除した値を表1に記載した。

【0058】[金属塩の合成] 滴定で求めたカルボキシル基濃度に基づき、合成した1価の分岐高分子カルボン酸と希土類（以下 $\text{Ln}$ と略）の3酢酸塩無水物（以下 $\text{LnAc}$ と略、市販の水和物を窒素気流下150℃で3時間加熱して無水物を調製した）とを、カルボキシル基／ $\text{LnAc} = 3/1$ なる当量比となるよう混合した。これをクロロベンゼン中で激しく撹拌しながら1時間加熱還流し、生成する酢酸を連続的に留去した。反応終了後、減圧下溶媒を留去して金属塩を得た。吸湿を避けるために、蛍光測定実験に供するまでは、窒素雰囲気下シリカゲルを乾燥剤として入れたデシケーター内に保存した。こうして得た金属塩は、FT-IRスペクトルで原料のカルボン酸において見られた1693  $\text{cm}^{-1}$ 付近にカルボニル基に帰属される吸収が消失していたこと、 $^1\text{H}$ 及び $^{13}\text{C}$ NMRスペクトルでアセチル基に帰属されるシグナルが見られなかったこと、及び元素分析値（ $\text{Ln}_2\text{O}_3$ として計算した灰分を含む）が誤差1%以内で計算値と一致したことから、原料の $\text{LnAc}$ のアセチル基は完全に1価の分岐高分子カルボン酸で置換されたものと結論した。使用した1価の分岐高分子カルボン酸と $\text{Ln}^{3+}$ の種類、及び灰分分析値を表2にまとめた。なお、比較例として、分子量210.2である3,4-ジエトキシ安息香酸（アルドリッチ社製、以下34DEAと略）を上記の金属塩の合成手順における1価の分岐高分子カルボン酸の代わりに用いて金属塩を得た。

#### 【0059】[蛍光測定]

##### (1) サンプル調製

##### (a) 溶液サンプル

表2の金属塩（比較例を含む）を、テルビウム系（ $\text{Tb}^{3+}$ を含むもの）は金属陽イオン濃度が0.05  $\mu\text{M}$ 、ユーロピウム系（ $\text{Eu}^{3+}$ を含むもの）は金属陽イオン濃度が5  $\mu\text{M}$ となるよう無水トルエン（水素化カルシウムより新たに蒸留して得た）にそれぞれ溶解して調製した。なおこれらの溶液は、1ヶ月以上室温で静置しても変質等による析出物を与えなかった。

##### (b) 固体サンプル

表2に記載した灰分分析値に基づき、125  $\mu\text{mol}$ の $\text{Eu}^{3+}$ に相当する量の表2のユーロピウム系金属塩（比較例を含む4種類）を5mLのメスフラスコに秤量した。そして溶質の重量が全て金属塩6の溶液と同一となるよう、ポリマー3の前駆体である未加水分解品（エチルエステル体）をそれぞれ加え、無水トルエンで溶解し容量を5mLに合わせた。これらの溶液約2mLを、それぞれ厚さ約0.1mm、面積約4  $\text{cm}^2$ の薄いガラス板の上に流延し、乾燥した窒素気流下でトルエンを蒸発させ、50℃の真空オーブン中で一昼夜乾燥した。かかる

ガラス板上のキャストフィルムをそれぞれ2枚ずつ作成した。次いで2枚のキャストフィルムを貼り合わせ、フィルムの厚さが0.1mmとなるようスペーサーを使用しながら100℃で熱プレスして、2枚のガラス板に挟まれた同一の厚みのフィルムをそれぞれ作成した。従って、これら固体サンプル（金属塩6は除く）は、ポリマー3の前駆体である未加水分解品（エチルエステル体）をマトリックス高分子とする組成物となっており、これら組成物の密度差は無視しうるものと仮定すると、該フィルム中のEu<sup>3+</sup>濃度は全て金属塩6に等しいことになる。

#### 【0061】（2）蛍光強度測定

上記の蛍光光度計を用いて、溶液サンプルは光路長さ1cmの石英セルに入れて、固体サンプルは励起光がガラス板の一方から常に同一の角度で入射するよう、安定したホルダーでしっかりと固定してそれぞれ測定を実施した。溶液サンプルでは、強度を測定した蛍光はテルビウム系で545nm付近、ユーロビウム系で616nm付近のピークとし、励起波長は、該観測波長を固定した場合の励起スペクトルの最大値の波長（315nm周辺）\*20

表1 合成した分岐高分子カルボン酸の分析値

実験番号	EDHB使用量 (ミリモル)	[COOH] (ミリ当量/g)	Mn(GPC)	Mw(GPC)/Mn(GPC)	Mw(GPC)/Mw(GPC)
ポリマー1	1.0	1.27	720	1.2	1.04
ポリマー2	0.48	0.611	1510	2.0	1.07
ポリマー3	0.20	0.310	3280	2.2	1.16

【0064】

\*とした。固体サンプルでは、蛍光の観測波長は612nmとし、励起スペクトルの462nmのピーク（ユーロビウムの<sup>7</sup>F<sub>0</sub>準位から<sup>6</sup>D<sub>2</sub>準位への遷移に相当、Horrocks, Jr. et al.; J. Am. Chem. Soc., 101巻, 334頁(1979)参照)の強度を測定した。但し、固体サンプルの励起スペクトルでは、紫外領域にあるアンテナ効果による大きなピークの裾が462nmのピークに僅かにかかる場合があったので、アンテナ効果の影響を除去するために全ての測定でベースライン強度を差し引く補正を行った。固体サンプルでは、同一サンプル上で異なる4カ所で測定を行い、上記の補正後平均を取った。測定結果はいずれも対応する比較例の蛍光強度との比で整理し、表2にまとめた。

【0062】[基板密着性] 上記の蛍光測定用固体サンプル（フィルム）を、その基板であるガラス板から剥離しようと試みたが不可能であった。

【0063】

【表1】

【表2】

表2 合成した金属塩の内容と蛍光強度の比較

実験番号	カルボン酸 種類	$L n^{3+}$ 種類	灰分分析値 <sup>c)</sup> (重量%)	蛍光強度比	
				溶液系	固体系
金属塩1	ポリマー1	$Tb^{3+}$	7.2	2.1	—
金属塩2	ポリマー2	$Tb^{3+}$	3.3	4.7	—
金属塩3	ポリマー3	$Tb^{3+}$	1.4	23.7	—
金属塩4	ポリマー1	$Eu^{3+}$	7.3	1.4	3.8
金属塩5	ポリマー2	$Eu^{3+}$	3.6	1.7	6.2
金属塩6	ポリマー3	$Eu^{3+}$	1.6	4.2	7.0
比較例1	34DEA	$Tb^{3+}$	24.1	(1.0)	—
比較例2	34DEA	$Eu^{3+}$	23.3	(1.0)	(1.0)

## 【0065】

【発明の効果】本発明は、次の様な特別に有利な効果を奏し、その工業的利用価値は極めて大である。

(1) 本発明に係る金属塩は、金属陽イオンと特定の構造の分岐高分子カルボキシレートとの静電的相互作用により構成されているので、均質性、溶剤又は各種マトリックス材料との相溶性、熱可塑性を有し、軽量性及び靱性にも優れるため、従来にない優れた溶剤塗布性・熱成形加工性・軽量性・曲げ変位に対する靱性・広範な種類の基板に対する密着性等を兼備する金属元素含有材料である。従って、このもの自身或いはマトリックス材料中\*

\*に均一に分散した形で、金属元素の持つ機能を有効に発揮する様々な形態の成形体として利用される。

(2) また、金属元素として蛍光能を有するものを選択した場合には、濃度消光の抑制された高い蛍光能をも有する材料となるため、溶液とした場合には優れた保存安定性を有する高輝度の蛍光性塗装材として、或いはフルオロイムノアッセイ用等の蛍光ラベル剤、屈折率増加を利用したレンズや太さ方向と屈折率変化を持たせた光導波路材料、或いは近赤外領域の蛍光を有する希土類等を使用した光増幅器等の光通信用部材、レーザー発信器等、幅広い蛍光利用用途に使用可能な材料となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 79/00

C 0 8 G 79/00

83/00

83/00

C 0 8 L 69/00

C 0 8 L 69/00

71/12

71/12

81/02

81/02

85/00

85/00

101/00

101/00

C 0 9 D 169/00

C 0 9 D 169/00

171/12

171/12

181/02

181/02

185/00

185/00

201/00

201/00

(12)

特開平10-168177

G 0 2 B 6/00

3 9 1

G 0 2 B 6/00

3 9 1